

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                    2 0 0 3 年    3 月 1 4 日  
Date of Application:

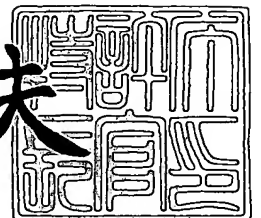
出 願 番 号                    特 願 2 0 0 3 - 0 7 0 5 0 7  
Application Number:  
[ST. 10/C] :                    [ J P 2 0 0 3 - 0 7 0 5 0 7 ]

出      願      人                    同和鉱業株式会社  
Applicant(s):                    中部電力株式会社

2 0 0 4 年    1 月    9 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号    出証特 2 0 0 3 - 3 1 1 0 3 4 0

【書類名】 特許願

【整理番号】 DOW0219

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01F 6/00  
H01R 4/68

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内一丁目 8 番 2 号 同和鉱業株式会  
社内

【氏名】 小早志 秀一

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内一丁目 8 番 2 号 同和鉱業株式会  
社内

【氏名】 上村 一志

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市緑区大高町字北関山 2 0 番地の 1 中部  
電力株式会社電力技術研究所内

【氏名】 長屋 重夫

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市緑区大高町字北関山 2 0 番地の 1 中部  
電力株式会社電力技術研究所内

【氏名】 鹿島 直二

【特許出願人】

【識別番号】 000224798

【氏名又は名称】 同和鉱業株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 000213297

【氏名又は名称】 中部電力株式会社

## 【代理人】

【識別番号】 100091362

【弁理士】

【氏名又は名称】 阿仁屋 節雄

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100090136

【弁理士】

【氏名又は名称】 油井 透

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100105256

【弁理士】

【氏名又は名称】 清野 仁

## 【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2003- 30057

【出願日】 平成15年 2月 6日

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013675

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 酸化物超電導電流リードおよびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

酸化物超電導体の両側に金属電極が設けられ、且つ前記酸化物超電導体と前記金属電極とが形成する接合部分に接合用金属が設けられ、前記接合用金属によって、前記酸化物超電導体と前記金属電極とが接合されている酸化物超電導電流リードであって、

前記接合部分に設けられた前記接合用金属中の空孔の体積が、前記接合部分の容積の 5 % 以下であることを特徴とする酸化物超電導電流リード。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の酸化物超電導電流リードであって、

前記接合用金属により接合される前記酸化物超電導体の表面に、銀のコートが設けられていることを特徴とする酸化物超電導電流リード。

【請求項 3】

請求項 1 または 2 に記載の酸化物超電導電流リードであって、

前記接合用金属とは、C d、Z n、S b のいずれか一種以上と、P b、S n、I n のいずれか一種以上とを含むハンダであることを特徴とする酸化物超電導電流リード。

【請求項 4】

酸化物超電導体の両側に金属電極が設けられ、且つ前記酸化物超電導体と前記金属電極とが形成する接合部分に接合用金属が設けられ、前記接合用金属によって、前記酸化物超電導体と前記金属電極とが接合されている酸化物超電導電流リードの製造方法であって、

前記接合用金属によって、前記酸化物超電導体と前記金属電極とを接合する際、前記接合部分を、前記接合用金属の融点以上に加熱した後、減圧して、前記接合用金属を脱気させる工程を有することを特徴とする酸化物超電導電流リードの製造方法。

【請求項 5】

請求項 4 に記載の酸化物超電導電流リードの製造方法であって、  
前記接合用金属の加熱および脱気の際、接合用金属が、前記接合部分より流れ出すのを抑制する封止部材を設けることを特徴とする酸化物超電導電流リードの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、MRI、リニア、SME S 等に用いられる超電導磁石等に電流を供給する際に用いられる酸化物超電導電流リードに関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

超電導磁石等到大電流を供給する際に用いられる電流リードとは、室温部の電源から極低温の超電導磁石へ、数百から数千アンペアの電流を供給するものである。従来はこの電流リードとして、電気抵抗値の低い銅線が用いられていた。しかし、銅線を電流リードとして用い、これに所定の大電流を流した際に発生するジュール熱を下げるために、銅線の線径を太いものにする、今度は、この太い線径を有する銅線を介して熱伝導による熱侵入が起こり、この熱侵入による冷凍機の電力損失や冷媒のHeガスの損失が大きなものになっていた。そこで、熱伝導率が銅に比べて小さく、且つ大電流を流してもジュール熱が発生しない酸化物超電導体を、この電流リードの途中に介在させることが特許文献1に提案されている。

【0 0 0 3】

【特許文献1】

実開昭 6 3 - 2 0 0 3 0 7 号公報

【0 0 0 4】

【発明が解決しようとする課題】

近年、超電導応用機器の開発が進行し、酸化物超電導電流リードに対する要求性能の水準も高いものとなり、より大電流を流せること、よりジュール発生熱が少ないことに加えて、外界からの熱侵入も少ないことが求められてきた。

因みに、酸化物超電導電流リードの主要な用途である電力貯蔵用 S M E S において、1 M J 級 S M E S の酸化物超電導電流リードに対する要求水準の一例は、高温側温度 7 7 K、低温側温度 4 . 2 K、外部磁場 0 . 5 T の下で、所定の電流として 1 0 0 0 A 以上の電流を流すことができ、さらに高温側から低温側への熱侵入は、0 . 5 W 以下、というものである。酸化物超電導電流リードの特性が、この水準を満たすことができれば、前記電力貯蔵用 S M E S の冷却用に、比較的低価格でコンパクトな冷凍機が使用できるからである。

#### 【 0 0 0 5 】

しかし、酸化物超電導電流リードに用いられている酸化物超電導体は、セラミックであることから金属との接合性が悪く、金属電極（一般には、銅電極が用いられる。）との接合面で、無視できない電気抵抗（以下、接触抵抗と記載する。）が発生する。このため、酸化物超電導電流リードへ所定の電流を通電した際、ジュール熱による発熱という問題が起こってしまった。

#### 【 0 0 0 6 】

そこで上述の接触抵抗の値を低減するために、まず、酸化物超電導体と銅電極との間に、銀を銀コートの形で介在させることが試みられた。すなわち、銀と酸化物超電導体との接触抵抗値が、銅と酸化物超電導体との接触抵抗値より低いことに注目し、酸化物超電導体へ、銀箔を圧着、銀ペースト材を塗布、あるいは銀を溶射して付着させた後、これを焼き付けて銀コートとし、この銀コート付きの酸化物超電導体と、銅電極とを、例えばハンダのような接合用金属を用いて接合し、酸化物超電導電流リードとしたのである。

#### 【 0 0 0 7 】

しかし、電流リードに流す電流が増加してきた結果、上述の銀コート付きの酸化物超電導体を用いた電流リードでは、発生するジュール熱が看過し得なくなってきた。そこで電流リードに所定の電流を流しながら、ジュール熱の発生を抑制するため、酸化物超電導体を大型化し、銅電極との接触面積を大きくとることが行われた。

この結果、ジュール熱の発生抑制はできたものの、酸化物超電導体と銅電極との接触面積を大きくとるために、酸化物超電導体を大型化することが必要となり

、今度は、この大型化した酸化物超電導体を介して高温側から低温側への熱侵入が増加することとなった。

#### 【0008】

そこで、例えば、図6に示すような酸化物超電導電流リードが考えられた。

図6に示す酸化物超電導電流リード100は、小さな断面積であっても大電流を流すことが可能な、熔融法で作製された希土類系酸化物超電導体110の両側に、金属電極として銅電極120が接続されている。そして、希土類系酸化物超電導体110の両端部112は、大きな断面積を有しているが、中央部111は、小さな断面積を有している。一方、銅電極120においても、酸化物超電導体の両端部112と接する接触部分121は、両端部112を包み込むように挟られており、両者が広い接触面積を確保できるようになっている。

この酸化物超電導電流リード100は、所定の電流を流しても、ジュール熱の発生、および高温側から低温側への熱侵入の両者を抑制できるものであった。

#### 【0009】

しかし、酸化物超電導体の中でも電流リードに適している、熔融法で作製された希土類系酸化物超電導体においては、図6に示すような中央部のみが細く縊れた形状の成形体を作製することが困難である。このため、このような形状の酸化物超電導体を作製するには、まず、金属電極との間で十分な接触面積を確保できるサイズの直方体形状の希土類系酸化物超電導体を作製し、次に、当該希土類系酸化物超電導体を介しての熱侵入を低減するため、中央部を切削加工して断面積を小さくする工程をとる必要があった。しかし、これでは、酸化物超電導電流リードへ流す所定の電流値が大きい場合、大型の希土類系酸化物超電導体を作製し、且つ、当該希土類系酸化物超電導体を、大きく切削せざるを得ず、当該希土類系酸化物超電導体の歩留まりが非常に悪く、工数もかかる。さらに金属電極の部分が大型化するため、酸化物超電導電流リード総体としての小型化も困難であった。

#### 【0010】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明は、上記の課題を解決するためになされたものであり、以下の構成を有

する。

#### 【0011】

すなわち、上記の課題を解決するための第1の発明は、酸化物超電導体の両側に金属電極が設けられ、且つ前記酸化物超電導体と前記金属電極とが形成する接合部分に接合用金属が設けられ、前記接合用金属によって、前記酸化物超電導体と前記金属電極とが接合されている酸化物超電導電流リードであって、

前記接合部分に設けられた前記接合用金属中の空孔の体積が、前記接合部分の容積の5%以下であることを特徴とする酸化物超電導電流リードである。

#### 【0012】

本発明者らは、酸化物超電導電流リードの試料を作製し、酸化物超電導体と金属電極との接合面における接触抵抗の値を詳細に測定し、酸化物超電導電流リードの試料の試料毎に、接触抵抗の値が一定でないことを見いだした。そこで、この接触抵抗値のバラツキの原因を究明するため、酸化物超電導体と金属電極との接合面を、全面に亘り詳細に分解して検討した。

その結果、酸化物超電導体と金属電極との接合面にある接合金属中に、空孔があることが見いだされた。そして、この接合用金属中の空孔の体積を積算すると、接合部分の容積の概ね30%以上あることもわかった。そこで、この接合用金属中の空孔の体積を接合部分の容積の5%以下としたところ、酸化物超電導体と金属電極との接触抵抗値が低減し、酸化物超電導体と金属電極との接触部分において、酸化物超電導体の断面積を拡大せずに金属電極と接合し、所定の電流を流しても発生するジュール熱を抑制することが可能となった。

#### 【0013】

第2の発明は、第1の手段に記載の酸化物超電導電流リードであって、

前記接合用金属により接合される前記酸化物超電導体の表面に、銀のコートが設けられていることを特徴とする酸化物超電導電流リードである。

#### 【0014】

接合用金属と酸化物超電導体との間に銀のコートを介在させることで、前記酸化物超電導体と金属電極との接触抵抗値をさらに低下させることができ、所定の電流を安定的に流すことができた。



## 【0015】

第3の発明は、第1または第2の発明に記載の酸化物超電導電流リードであって、

前記接合用金属とは、Cd、Zn、Sbのいずれか一種以上と、Pb、Sn、Inのいずれか一種以上とを含むハンダであることを特徴とする酸化物超電導電流リードである。

## 【0016】

接合用金属としてCd、Zn、Sbのいずれか一種以上を含み且つ、Pb、Sn、Inのいずれか一種以上を含むハンダを用いると、金属電極と酸化物超電導体間の剥がれや、酸化物超電導体のクラックを抑制することができるため、接合用金属として上述のハンダを用いた酸化物超電導電流リードは、所定の電流を安定的に流すことができた。

## 【0017】

第4の発明は、酸化物超電導体の両側に金属電極が設けられ、且つ前記酸化物超電導体と前記金属電極とが形成する接合部分に接合用金属が設けられ、前記接合用金属によって、前記酸化物超電導体と前記金属電極とが接合されている酸化物超電導電流リードの製造方法であって、

前記接合用金属によって、前記酸化物超電導体と前記金属電極とを接合する際、前記接合部分を、前記接合用金属の融点以上に加熱した後、減圧して、前記接合用金属を脱気させる工程を有することを特徴とする酸化物超電導電流リードの製造方法である。

## 【0018】

酸化物超電導電流リードに用いられる接合用金属を融点以上に加熱した後、減圧して脱気することで、前記接合部分に設けられた前記接合用金属中の空孔の体積を低減することができた。

## 【0019】

第5の発明は、第4の発明に記載の酸化物超電導電流リードの製造方法であって、

前記接合用金属の加熱および脱気の際、接合用金属が、前記接合部分より流れ

出すのを抑制する封止部材を設けることを特徴とする酸化物超電導電流リードの製造方法である。

### 【0020】

接合用金属の脱気の際、前記接合用金属接合が外界と接触する部分へ前記接合用金属の流れ出しを抑制する封止部材を設け、接合用金属が前記接合部分から流出するのを抑制することで、接合部分において接合用金属の量の不足による空孔の発生を回避すると共に、接合用金属が接合部分以外の部分へ拡散し、当該拡散部分の接触抵抗値が上がることも回避することができた。

### 【0021】

#### 【発明の実施の形態】

以下、図面を参照しながら、本発明の実施の形態について説明する。

図1は、本発明に係る酸化物超電導電流リードにおける金属電極への酸化物超電導体の設置例を示す斜視図であり、図2は、図1に示す酸化物超電導体が設置された金属電極へ封止部材を設けた場合の斜視図であり、図3は、本発明に係る酸化物超電導電流リードの特性測定の概念図であり、図4は、酸化物超電導体と金属電極との接合体へ被覆部材を被覆するために、前記接合体を金型中へ納めた際の斜視図であり、図5は、従来の技術で作製した酸化物超電導電流リードにおける、酸化物超電導体と金属電極との接合部分の模式的な横断面図である。

### 【0022】

図1において、本発明に係る酸化物超電導電流リード（以下、電流リードと記載する。）1は、金属電極10、偏流抑止部材50、酸化物超電導体60、および被覆部材70を有している。尚、図示していないが、酸化物超電導体60の他端には金属電極10と同様の金属電極が対向して設けられている。

### 【0023】

まず金属電極10は、平板状のリード線接合部20と直方体状の酸化物超電導体設置部（以下、設置部と記載する。）30とを有する。リード線接合部20には、リード線やブスバー等を設置するためのリード線設置孔21が所望数設けられている。一方、設置部30の上面34と対向面33とには、酸化物超電導体設置溝（以下、設置溝と記載する。）31が設けられ、さらに、対向面33には

酸化物超電導体受継部（以下、受継部と記載する。）32が、設置溝31を囲うように上部を開口してコの字に設けられている。さらに設置溝31内壁は、後述する接合用金属との密着性を向上させるため、リード線接合部20は、ここに接合されるリード線やブスバー等との接触抵抗を低減するため、予め錫、銀、金、ニッケル、亜鉛、パラジウムの単体または合金を主成分とするメッキ、或いは前記メッキの積層体を設けておくことが好ましい。

#### 【0024】

次に、偏流抑制部材50は、偏流抑制部材本体51と偏流抑制部材突起部（以下、突起部と記載する。）52とを有し、上述した設置溝31へ詰め込み可能な形状を有し、設置溝31詰め込まれた後は、金属電極10と一体化する。この偏流抑制部材50および設置溝31も、後述する接合用金属との密着性を向上させるため、予め錫、銀、金、ニッケル、亜鉛、パラジウムの単体または合金を主成分とするメッキ、或いは前記メッキの積層体を設けておくことが好ましい。

#### 【0025】

次に、酸化物超電導体60は、角柱形状を有し、その角柱の両端には銀コート61が設けられている。尚、本実施の形態においては、後述する電流リードの電気特性評価のため、角柱端部より適宜な位置に、測定用銀コート62が設けられている。

#### 【0026】

さらに、角柱形状の酸化物超電導体60を挟んで対向する金属電極10の対向面33間には、酸化物超電導体60を被覆する被覆部材70が設けられている。この被覆部材70は対向面33に設けられた受継部32に支えられ、金属電極10に固定される。

#### 【0027】

ここで、酸化物超電導体60には、小さな断面積であっても大電流を流すことが可能な、熔融法で作製された希土類系酸化物超電導体を用いることが好ましい。所定の電流を流すのに必要な酸化物超電導体60の断面積を小さくすることで、極低温の超電導磁石への熱侵入を、より低減することができるからである。

加えて、酸化物超電導体60は、全体に亘って実質的に同じ断面積を有してい

るので、母材となる酸化物超電導体からの切り出しにより作製でき、この切り出しの後、さらに大きな切削加工をする必要はない。

#### 【0028】

次に、金属電極10への、酸化物超電導体60および偏流抑制部材50の設置について説明する。金属電極10に設けられた設置溝31は、酸化物超電導体60の端部が、埋め込まれる形状を有しているが、当該部分に1000A以上の大電流が流れることを考慮すると、その幅・高さ・奥行きは $3 \times 3 \times 10$  mm以上あることが好ましい。

#### 【0029】

この設置溝31には、酸化物超電導体60の端部が設置され、さらにその上に偏流抑制部材50が設置される。この偏流抑制部材50と設置溝31との隙間は、片側0.05~0.5 mm程度とすることが好ましい。そしてこの偏流抑制部材50と設置溝31との隙間が、図3にて説明する脱気部42となる。このとき隙間が、0.05 mm以上あれば接合金属の脱気が十分に進み、0.5 mm以下であれば接合金属の容積が大きくなることによる不必要な接触抵抗値の上昇を回避できるので好ましい。

#### 【0030】

再び、図2に戻り、偏流抑制部材50を設置溝31へ設置したとき、偏流抑制部材本体51は、概ね金属電極の上面34および対向面33と面一になり、突起部52は受継部32と一体化するサイズであることが好ましい。そして、設置溝31に酸化物超電導体60の端部が設置され、さらにその上に偏流抑制部材50が設置された際、この設置溝31や偏流抑制部材50を含む金属電極10と、酸化物超電導体60の端部とに囲まれた部分が接合部分を構成する。

#### 【0031】

接合部分を構成する酸化物超電導体60の、設置溝31および偏流抑制部材50と対向する5つの面は、この部分の接触抵抗を減少させる観点より、予め銀コート61されていることが好ましい。銀コートの方法としては、銀ペースト材の塗布焼き付け法、メッキ法、蒸着法、スパッター法、および溶射法等が適用可能なので、生産性、量産性の観点より適宜選択すれば良い。そして、この銀コート

61上へ、酸化物超電導体60を設置溝31へ接合するための接合用金属を熔融塗布しておくことが好ましい。この接合用金属としては、酸化物超電導体が加熱されて、ここから酸素が抜けてしまうのを回避するため、300℃以下の融点を有する各種のハンダが好個に用いられる。中でも、この接合部分の密着性を上げて接触抵抗を下げる観点から、例えば、セラミックとの密着性と塗れ性が高くなるようにCd、Zn、Sb等が添加されたPb-Sn系やIn系の半田材を用いることが望ましい。

即ち、Cd、Zn、Sbのいずれか一種以上を含み且つ、Pb、Sn、Inのいずれか一種以上を含むハンダは、金属電極とも酸化物超電導体とも接着強度が強い。このため、金属電極と酸化物超電導体間の線膨張差に起因して、液体窒素温度またはそれ以下の温度と室温までの熱履歴により、金属電極と酸化物超電導体間に応力が発生しても、この応力が局所に集中するのを回避できる。この結果、金属電極と酸化物超電導体間の剥がれや、酸化物超電導体のクラックの発生を抑制することができ、熱履歴の繰返しに対しても抵抗の上昇などが起こらず、所定の電流を安定的に流すことができたものと考えられる。

ここで、セラミック用半田材の好ましい例として、セラソルザ（登録商標）を記載する。

セラソルザ143 旭硝子（株）製

成分：Sn：45～51(Wt%)、Pb：26～32、Cd：16～22、Zn：2～4、Sb：1～3

融点：143℃

セラソルザ123 旭硝子（株）製

成分：In：44～50(Wt%)、Cd：45～50、Zn：1～3、Sb：1  
未満

融点：123℃

#### 【0032】

金属電極10に設けられた設置溝31へ、酸化物超電導体60の端部を詰め込み、その上に偏流抑制部材50を設置して接合部分を形成し、そこへ接合用金属を設けて金属電極10と酸化物超電導体60とを接合する構成を採ることで、金

属電極 10 と酸化物超電導体 60 とが、全て面接触の状態 で電氣的に接合されるので、この部分の接触抵抗値を下げる ことができ好ましい。もちろん、この他の実施の形態として、金属電極をキャップ状とし、そこへ酸化物超電導体を 詰め込む形態、あるいは、金属電極を分割可能な構造とし、酸化物超電導体を挟み込む形で金属電極を組み上げる形態を採ることも可能であり、酸化物超電導体の構造も円柱状、あるいは筒状であっても良い。

### 【0033】

設置溝 31 内にも接合用金属を熔融塗布しておき、ここへ、銀コート上に接合用金属を熔融塗布した酸化物超電導体 60 を設置し、酸化物超電導体 60 と設置溝 31 とが形成する接合部分へ熔融した接合用金属を設置し、これを固化して両者を接合する。

### 【0034】

この接合用金属を用いた接合において、熔解させた接合用金属を酸化物超電導体 60 上や設置溝 31 壁に設置するため、塗布または注入等をおこなう際、大気等のガス状成分が巻き込まれる。この熔解した接合用金属中に巻き込まれたガス状成分は、接合用金属が固化する際、内部に空孔を形成する。接合用金属内に空孔が形成されると、接合用金属を介して金属電極と酸化物超電導体との間を流れていた電流の流路が狭まり、所定電流、例えば 1000 A の通電時には、この部分が接触抵抗値の増加原因となっていたものと考えられる。

### 【0035】

ここで、金属電極と酸化物超電導体との間の接触抵抗値と、空孔が形成された接合用金属との関係について図 5 を参照しながら説明する。

図 5 において、金属電極 10 に設けられた設置溝 31 中には、酸化物超電導体 60 の銀コート 61 がされた部分が設置され、金属電極 10 と酸化物超電導体 60 とで構成された接合部分には、接合用金属 90 が設けられている。そして、従来の技術により、金属電極 10 と酸化物超電導体 60 とを接合用金属 90 を用いて接合した場合、この接合用金属 90 中に空孔 91 が存在していたのである。この空孔 91 の体積が、接合部分の容積に占める割合は、例えば次のような方法で測定することができる。すなわち、接合部分を順次切断してゆき、その切断面に

現れる、接合部分の断面の面積と空孔 91 の断面積との割合を測定し、その値を順次積算してゆけばよい。

#### 【0036】

従来の方法により、接合用金属 90 を用いて金属電極 10 と酸化物超電導体 60 とを接合した場合、接合部分の容積に占める空孔 91 の体積の割合は、約 50 % を占めていることが判明した。そして、この接合用金属 90 中における空孔 91 の存在が、金属電極と酸化物超電導体との間における接触抵抗値の要因と考えられた。

#### 【0037】

そこで、この接合用金属中の空孔の生成を、抑制、回避する方法として、上述した接合用金属の塗布を真空中にて行うことが考えられた。しかし、作業性、生産性の観点から、接合用金属の塗布は大気中において行い、設置溝 31 へ酸化物超電導体 60 を設置して加熱し接合用金属を熔融して、これらを接合するときに、当該部分を真空中に暴露し、真空脱気法により接合用金属内のガス状成分を除去することが好ましいことに想到した。この真空脱気の条件として、接合用金属の加熱温度は融点以上とすれば良いが、脱気を短時間で進行させ、且つ接合用金属の酸化を抑制する観点から、融点 + 15 ~ 100℃程度とすることが望ましい。また周囲の真空度は、0.01 MPa 以下であれば効果が得られるが、10 Pa 以下とすると 4 ~ 5 秒で脱気が完了することからより望ましい。そして、この水準の温度、および時間であれば、酸化物超電導体 60 から酸素が抜けてしまうことを考慮する必要はない。

#### 【0038】

さらに、この真空脱気の際、熔解した接合用金属が、設置溝 31 から流出して金属電極 10 の他の部分へ拡散すると、設置溝 31 内は接合用金属量が不足する一方、拡散した部分においてはその部分の接触抵抗値上昇の原因となり、いずれも好ましくないことであるので、これを抑制する構成を採ることが好ましい。

#### 【0039】

接合用金属の流失を抑制する具体的な構成例を、図 2 を用いて説明する。

図 2 において、金属電極 10 に設けられた設置溝 31 へ酸化物超電導体 60 の

端部が設置されている。そして、設置溝 31 の外周縁部および酸化物超電導体に沿って封止部材 41 が設置されている。尚、封止部材 41 を設置溝 31 の外周縁部に沿って設置する際、設置溝 31 へ偏流抑制部材 50 を詰め込むことで形成される脱気部 42 を閉塞しないように設置することが好ましい。そして、封止部材 41 としては、接合用金属の融点以上の温度でも変質せず、金属電極 10 や酸化物超電導体 60 への適宜な接着力を有し、且つ設置が容易なシリコンゴム等を好個に用いることができる。

#### 【0040】

金属電極 10 への封止部材 41 の設置が完了したら、金属電極 10 および酸化物超電導体 60 を、接合用金属の融点より 15～100℃高い温度に加熱し、上述の条件により接合用金属を真空脱気すると、発生した気体成分は脱気部 42 より排出される。このとき、熔融した接合用金属の粘性が高いため、生成した空孔が破裂し難い場合は、例えば超音波ハンダ小手の超音波振動子を用い、機械的衝撃を加えて生成した空孔を破裂させ、さらに真空脱気を行うことが好ましい。本実施の形態においては、まず、熔融した接合用金属中から気体成分を真空脱気した後、偏流抑制部材 50 を設置溝 31 に詰め込み、再度真空脱気を行う。このとき、偏流抑制部材 50 を介して機械的衝撃を加えることで、熔融した接合用金属中の空孔の破裂を容易に実現できる。この結果、金属電極 10 の設置溝 31 と偏流抑制部材 50 と酸化物超電導体 60 とが形成する接合部分に設置された接合用金属中から空孔の体積を、接合部分の容積の 5%以下に抑制することが可能となった。

#### 【0041】

ここで接合用金属中の脱気条件を変え、接合部分の容積と接合用金属中の空孔との比率が、様々な値を有する複数の電流リード試料を作製した。そして作製した電流リード試料の接合部分の接触抵抗値を、後述する接触抵抗値測定方法を用いて測定し、接合部分の容積と接合用金属中の空孔との比率と、接触抵抗値との関係を求めた。

#### 【0042】



ここで、酸化物超電導体 6 0 の例として、縦 3 mm 横 5 mm 長さ 9 0 mm の直方体形状を有する熔融法で作製された G d 系酸化物超電導体を用いた。G d 系酸化物超電導体をこの大きさとしたのは、当該酸化物超電導体を介しての熱侵入を 0. 3 W 以下とするためである。もちろん、断面形状は、正方形または円形であっても良い。この G d 系酸化物超電導体の両端部 1 0 mm を各々金属電極と接合し（このとき、酸化物超電導体と金属電極との接合面積は 1 7 5 mm<sup>2</sup> となる。）、接合部分の容積に対する、接合用金属中の空孔の比率を変化させて、接触抵抗値を測定した。

#### 【 0 0 4 3 】

すると、接合用金属中の脱気操作を行わない場合は、上述したように、接合用金属中の空孔の比率は、接合部分の容積の 3 0 ～ 5 0 % 程度となり、所定の電流を流した際の接触抵抗値の大きさは 0. 8 ～ 1. 2  $\mu\Omega$  程度であり、試料による接触抵抗値のバラツキも大きかった。ところが、接合用金属中の空孔の比率が、接合部分の容積の 5 % 以下になると、所定の電流を流した際の接触抵抗値の大きさは 0. 5  $\mu\Omega$  を下回ると同時に、接触抵抗値のバラツキも少なくなった。

#### 【 0 0 4 4 】

ここで、上述したように当該 G d 系酸化物超電導体を介しての熱侵入量は 0. 3 W 以下であるので、この伝熱による熱侵入と、低温側を 4. 2 K まで冷却した場合の 1 0 0 0 A 通電時の接触抵抗によるジュール発熱とを足し合わせた低温側への侵入熱量は、0. 5 W を十分下回ることが判明した。

従って、酸化物超電導体が母材から切り出したままの形状であり、大きな切削加工を施さなくても、酸化物超電導電流リードとして使用可能であることが判明した。この結果、酸化物超電導体に切削加工を必要とする酸化物超電導電流リードと比較して、遙かに酸化物超電導体の使用量を減らすことが可能になると同時に、酸化物超電導電流リード全体の小型化も可能となった。

#### 【 0 0 4 5 】

ここで図 1 に戻り、金属電極 1 0 と酸化物超電導体 6 0 との接合が完了したら、封止部材を除去し、柱状の酸化物超電導体 6 0 の両端に対向して設けられた金属電極 1 0 の間へ、酸化物超電導体 6 0 を被覆する形で被覆部材 7 0 を設けるこ

とが好ましい。被覆部材 70 は、酸化物超電導体 60 を、機械的、環境的に保護するものなので、ガラス繊維を含んだ樹脂材料である GFRP 等が好ましく用いられる。

#### 【0046】

酸化物超電導体へ被覆部材を設ける工程を、図 4 を用いて説明する。

図 4 は、両端に金属電極が接合された酸化物超電導体へ、被覆部材を被覆するための金型中へ設置した状態を示す斜視図である。

図 4 において、金型 80 中には、両端に上述した金属電極 10 が接合された酸化物超電導体 60 が設置されている。そして金属電極 10 の設置部 30 と、コ字状の断面を有する金型 80 とが、金型空間 81 を形成する。また、両側の金属電極 10 より金型空間 81 へ向かって、酸化物超電導体受継部 32 と偏流抑制部材突起部 52 とが突起している。

一方、熱硬化型樹脂をガラス繊維へ含浸させ、GFRP のプリプレグを調製しておく。そして調製した GFRP のプリプレグを、金型空間 81 中へ充填し、加熱硬化させて酸化物超電導体 60 の被覆部材とした。この結果、被覆部材は、金属電極 10 より突起した偏流抑制部材突起部 52、酸化物超電導体受継部 32 と嵌合し機械的強度を発揮するので、電気的特性に優れ、機械的、環境的に頑丈な電流リードを製造することができた。

#### 【0047】

製造された電流リードの特性評価について、図 3 を用いて説明する。

図 3 において、酸化物超電導体 60 は幅 5 mm 厚さ 3 mm であり、その両端部の幅 10 mm の位置と、両端部から 15 ~ 17 mm までの位置とに、Ag ペーストが焼き付けられている。そして、両端部の幅 10 mm の位置までは、銀コート 61 として金属電極 10 に接合され、両端部から 15 ~ 17 mm までの位置は、測定用銀コート 62 としてリード線が接続される。電流リード 1 に設けられた 2 箇所の金属電極 10 のリード線接合部 20 にはブスバーが接続され、各々のブスバーは電源（図示していない）に接続されている。電源には、所定の電流として、例えば 1060 A の電流を供給するものを用いた。電流は、リード線接合部 20 より設置部 30 を通過し、被覆部材 70 に被覆された酸化物超電導体の流れ、

対する金属電極 10 の設置部 30 に到達する。

#### 【0048】

この電流リード 1 を 77 K に冷却し、両ブスバー間に 1060 A の電流を流したときの、設置部 30 と酸化物超電導体 60 の端から 15 mm との電位差を測定し、その値より、この部分の接触抵抗値 R を算定した。

#### 【0049】

以下、実施例に基づいて、本発明の実施の形態をさらに詳細に説明する。

(実施例 1)

##### 1) 柱状の酸化物超電導体の製造

Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、BaCO<sub>3</sub>、CuO の各原料粉末を、重量比で Sm : Ba : Cu = 1.6 : 2.3 : 3.3 になるように秤量した後、BaCO<sub>3</sub> と CuO のみを 880℃ で 30 時間焼成して、BaCuO<sub>2</sub> と CuO の仮焼粉を得た（モル比で BaCuO<sub>2</sub> : CuO = 2.3 : 1.0）。次に、この仮焼粉へ前記予め秤量しておいた Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を加え、さらに Pt 粉末（平均粒径 0.01 μm）および Ag<sub>2</sub>O 粉末（平均粒径 13.8 μm）を加えて混合し、大気中 900℃ で 10 時間焼成し Ag 入り仮焼粉とした。但し、Pt 含有量は 0.42 wt%、Ag 含有量は 15 wt% とした。この Ag 入り仮焼粉をポットミルで粉碎して、平均粒径約 2 μm とし合成粉を得た。

#### 【0050】

得られた合成粉を粉末 X 線回折により分析したところ、Sm<sub>1+p</sub>Ba<sub>2+q</sub>(Cu<sub>1-b</sub>Ag<sub>b</sub>)<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> 相および Sm<sub>2+r</sub>Ba<sub>1+s</sub>(Cu<sub>1-d</sub>Ag<sub>d</sub>)<sub>5-r</sub> 相が確認された。

#### 【0051】

この合成粉を、縦 77 mm、横 106 mm、厚さ 26 mm の板状にプレス成形し、前駆体を作製した。そして、この前駆体を炉体内に設置して、以下の工程を行った。

まず、室温から 70 時間で 1100℃ まで昇温させ、この温度で 20 分間保持して前駆体を半熔融状態にした後、前駆体の上部が低温側になるように前駆体の上下に 5℃/cm の温度勾配を加え、上部の温度が 1025℃ になるまで 0.4℃

／minで降温させた。

#### 【0052】

ここで、予め熔融法で作製しておいた、Agを含まずPtを0.5wt%含むNd<sub>1.8</sub>Ba<sub>2.4</sub>Cu<sub>3.4</sub>O<sub>x</sub>組成の結晶を、縦横2mm、厚さ1mmに切り出して製造しておいた種結晶を、成長方向がc軸と平行になるように前駆体の上部の中心に接触させる。そして、上部の温度を1025℃から1℃/hrの速度で1015℃まで降温させた。この温度で100時間保持した後、945℃まで70時間かけて徐冷し、その後、上下の温度勾配が0℃/cmになるように前駆体の下部を20時間で945℃になるように冷却し、その後、室温まで100時間かけて徐冷し、前駆体の結晶化を行い、酸化物超電導体の結晶試料を得た。

#### 【0053】

この酸化物超電導体の結晶試料を、上下方向の中心付近で切断して断面をEPMAで観察したところ、Sm<sub>1+p</sub>Ba<sub>2+q</sub>(Cu<sub>1-b</sub>Ag<sub>b</sub>)<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>相中に0.1～30μm程度のSm<sub>2+r</sub>Ba<sub>1+s</sub>(Cu<sub>1-d</sub>Ag<sub>d</sub>)O<sub>5-y</sub>相が微細に分散していた。

ここで、p、q、r、s、yはそれぞれ-0.2～0.2の値であり、xは-0.2～0.6の値であった。また、b、dは0.0～0.05の値であり、平均的には0.008程度であった。さらに、結晶試料全体にわたって0.1～100μm程度のAgが微細に分散していた。また、表面から1mm以内の部分には粒径5～200μm程度の空孔が分散していた。また、結晶試料全体が種結晶を反映してディスク状材料の厚さ方向がc軸と平行であるように均一に配向し、隣接

する結晶間の方位のずれが3°以下であり、実質的に単結晶状の結晶試料が得られた。この結晶試料の表面から1mm以内の部分を取り出して密度を測定したところ、6.87g/cm<sup>3</sup>（理論密度7.53g/cm<sup>3</sup>の91.2%）であった。

#### 【0054】

得られた結晶試料の表面から1mm以内の部分より、長さ方向が結晶のab面と平行になるように幅5mm厚さ3mm長さ90mmの柱状の酸化物超電導体を切り出した。また、この試料から別途3mm×3mm×20mm（但し、3mm方向

のどちらかが結晶の c 軸方向) の柱状試料を切り出し、アニール処理後の熱伝導率の温度依存性を測定したところ、温度 77 K から 10 K までの積分平均値で、約 113 mW/cmK であり、銀が 15 wt % 含有されているにもかかわらず低い値であった。

#### 【0055】

##### 2) 柱状の酸化物超電導体への銀コート設置

まず、エチルセルロース 10 wt %、テルピネオール 30 wt %、フタル酸ジブチル 50 wt % およびブチルカルビトールアセテート 10 wt % を混合して作製した有機ビヒクルと平均粒径 3  $\mu$ m の Ag 粉末とを重量比 3 : 7 の割合で混合し、さらにリン酸エステルを 2 % 添加して Ag ペーストを作製した。

#### 【0056】

作製した Ag ペーストを、1) にて作製した柱状の酸化物超電導体の両端部 10 mm、および左右の端部から 15 mm の位置へ幅 2 mm にて、厚さ 50  $\mu$ m を塗布し、真空含浸処理をした後、大気中 80  $^{\circ}$ C のオーブンの中で乾燥させた。次に、この Ag ペーストを塗布した柱状の酸化物超電導体を、再び、炉体中において 920  $^{\circ}$ C で 10 時間焼成して Ag を焼き付けて銀コートとし、銀コート酸化物超電導体を作製した。焼き付け後の Ag の膜厚は約 30  $\mu$ m であった。

#### 【0057】

##### 3) 銀コート酸化物超電導体のアニール処理

銀コート酸化物超電導体をガス置換可能な別の炉の中に設置し、まず、ロータリーポンプで 0.1 Torr まで炉内を排気した後、炉内へ酸素ガスを流し込んで、酸素分圧が 99 % 以上である大気圧の雰囲気にした。その後は、0.5 L/min の流量で酸素ガスを炉内に流しながら、室温から 450  $^{\circ}$ C まで 10 時間で昇温させ、次に 450  $^{\circ}$ C から 250  $^{\circ}$ C まで 400 時間かけて徐冷し、さらに 250  $^{\circ}$ C から室温まで 10 時間で降温させて、銀コート酸化物超電導体のアニール処理をおこなった。

#### 【0058】

##### 4) 金属電極および偏流抑制部材の作製

純度 4 N の無酸素銅を加工して金属電極および偏流抑制部材を作製し、各々の表

面に Sn メッキを施した。この金属電極は、リード線接合部と設置部（酸化物超電導体設置部）とを有し、リード線接合部にはボルト穴が 2 箇所あり、設置部の対向面には被覆部材の接合強度を高めるための受継部が設けてある。尚、偏流抑制部材は、酸化物超電導体の設置と接合用金属の充填とを見込み、金属電極に設けられた設置溝のサイズより、高さ方向で 3.5 mm、幅方向で 0.5 mm 削加工した形状とした。

#### 【0059】

##### 5) 酸化物超電導体の金属電極への設置

金属電極の設置溝に接合用金属として Pb Sn 系ハンダであるセラソルザ 143（以下、セラソルザと記載する。）を熔融塗布しておき、そこへ、Ag を焼き付けた端部 10 mm にセラソルザを熔融塗布した酸化物超電導体を設置し、加熱して仮固定する。仮固定が完了したら酸化物超電導体の外周から設置溝の外縁部に亘って、耐熱シリコンゴムを封止部材として設けセラソルザの流出を防止する処理を行う。

#### 【0060】

##### 6) 接合用金属の脱気処理

流出防止処理が完了したら、金属電極をセラソルザの融点 (143℃) 以上である 180℃ で加熱してセラソルザを十分に熔融させ、素早く真空容器内に入れて約 100 Pa で 2 分間脱気を行う。次に、金属電極を再度 180℃ に加熱し、予めセラソルザを熔融塗布した偏流抑制用部材をあてがい、再度真空容器内に入れて約 100 Pa で 2 分間脱気を行う。そして、超音波ハンダ小手により、この偏流抑制部材を介して機械的衝撃を加え、既存のセラソルザの空孔を破裂させる。

#### 【0061】

この結果、金属電極、酸化物超電導体、および偏流抑制部材は、空孔を含まない接合用金属にて、電氣的にも機械的にも好ましい状態で接合される。接合が完了したら、封止部材は除去しておく。

尚、本実施例においては、作製した電流リードの特性を測定するため、酸化物超電導体の端から 15～17 mm の位置に設けられた Ag を焼き付けた部分に、特性測定用の直径 0.1 mm のステンレスリード線を、セラソルザを用いて接続し

た。

### 【0062】

#### 7) 被覆部材の設置

ビスフェノールA型エポキシ樹脂と芳香族アミンとからなる熱硬化型のエポキシ樹脂の接着剤を準備し、ガラスクロス繊維およびチョップドガラス繊維へ真空含浸させ、GFRPのプリプレグとした。

次に、両端が、前記銅電極が接合された酸化物超電導体において、酸化物超電導体部分だけがGFRPで覆われるように金型中へ設置した。そして、まず金型内の内壁に沿ってガラスクロス繊維のプリプレグを配置し、次にチョップドガラス繊維のプリプレグを、酸化物超電導体の周囲の金型空間へ充填し、ガラスクロス繊維のプリプレグで覆った後、120℃で熱硬化させて、ガラス繊維で被覆された酸化物超電導体電流リード試料を製造した。

### 【0063】

#### 8) 電流リードの特性評価

製造された電流リード試料における、金属電極のリード線接合部にブスバーを接続して、金属電極と酸化物超電導体を77Kまで冷却し、両金属電極間に1060Aを通電した。そして通電を行いながら、金属電極と、酸化物超電導体の端部から15～17mmの位置に接続した特性測定用ステンレス線との間の電圧を測定し、金属電極と酸化物超電導体との間の接触抵抗値を算定したところ、当該電流リード試料の両側の接触抵抗値とも0.19 $\mu\Omega$ と非常に低い値であることが判明した。

### 【0064】

さらに当該電流リード試料を4.2Kまで冷却して、同様に金属電極と酸化物超電導体との間の接触抵抗値を算定したところ、両側の接触抵抗値とも0.03 $\mu\Omega$ と非常に低い値であることが判明した。

また、この電流リード試料の低温側を4.2K、高温側を77Kに冷却した際の、低温側への伝熱による熱侵入量は0.28Wであった。

一方、当該電流リード試料の77K、0.5T磁場中における臨界電流値を2000Aまで通電して測定したところ、抵抗の発生が無く、2000A以上である

ことが判明した。そこで、超電導体試料の断面を  $3\text{ mm} \times 5\text{ mm}$  から  $\phi 1.9\text{ mm}$  に幅  $0.7\text{ mm}$  程度研削加工し、有効断面積を減らして再度通電試験を行ったところ、臨界電流値は  $670\text{ A}$  であった。この結果を当該電流リード試料における  $3\text{ mm} \times 5\text{ mm}$  に換算し直すと、 $0.5\text{ T}$  の磁場中で、約  $3500\text{ A}$  に相当する値である。

#### 【0065】

以上のことから、当該電流リード試料において、金属電極の一方を高温側 ( $7\text{ K}$ )、他方を低温側 ( $4.2\text{ K}$ ) として  $0.5\text{ T}$  の磁場中で  $1000\text{ A}$  を通電した場合、低温側での熱発生量は、トータルで  $0.31\text{ W}$  と非常に低い値であることが判明した。

最後に、当該電流リード試料の両側の接合部分を切断し、接合部分に設置された接合用金属中の空孔の体積が、接合部分の容積の何%を占めているかを各々測定した。その結果、一方は、接合部分の容積の  $0.07\%$ 、他方は  $0.08\%$  を占めていることが判明した。

#### 【0066】

##### (実施例 2)

##### 1) 柱状の酸化物超電導体の製造

$\text{Gd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{BaCO}_3$ 、 $\text{CuO}$  の各原料粉末を、重量比で  $\text{Gd} : \text{Ba} : \text{Cu} = 1 : 2 : 3$  になるように秤量して混合し、 $920^\circ\text{C}$  で  $30$  時間焼成してからポットミルを用いて平均粒径  $3\text{ }\mu\text{m}$  に粉砕し、再び  $930^\circ\text{C}$  で  $30$  時間焼成してからライカイ機およびポットミルにて平均粒径  $10\text{ }\mu\text{m}$  に粉砕して、第 1 の仮焼粉である  $\text{Gd}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  の粉末を作製した。

次に、前記各原料粉末を  $\text{Gd} : \text{Ba} : \text{Cu} = 2 : 1 : 1$  になるように秤量して混合し、 $890^\circ\text{C}$  で  $20$  時間焼成してからポットミルを用いて平均粒径  $0.7\text{ }\mu\text{m}$  に粉砕し、第 2 の仮焼粉である  $\text{Gd}_2\text{BaCuO}_5$  の粉末を作製した。

#### 【0067】

第 1、第 2 の仮焼粉を  $\text{Gd}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x} : \text{Gd}_2\text{BaCuO}_5 = 1 : 0.4$  となるように秤量し、さらに  $\text{Pt}$  粉末 (平均粒径  $0.01\text{ }\mu\text{m}$ ) および  $\text{Ag}_2\text{O}$  粉末 (平均粒径  $13.8\text{ }\mu\text{m}$ ) を加えて混合し合成粉とした。ただし、 $\text{Pt}$  含有量



は 0.42 wt %、Ag 含有量は 15 wt % とした。

#### 【0068】

この合成粉を縦 22 mm、横 120 mm、厚さ 26 mm の板状に金型を用いてプレス成形して前駆体を作製した。そして、この前駆体を炉体内に設置して、以下の工程を行った。

まず、室温から 70 時間で 1100℃ まで昇温させ、この温度で 20 分間保持し、前駆体を半熔融状態にした後、前駆体の上部が低温側になるように前駆体の上下に 5℃/cm の温度勾配を加え、上部の温度が 995℃ になるまで 0.4℃/min で降温させた。

#### 【0069】

ここで、予め熔融法で作製しておいた、Ag を含まず Pt を 0.5 wt % 含む Nd<sub>1.8</sub>Ba<sub>2.4</sub>Cu<sub>3.4</sub>O<sub>x</sub> 組成の種結晶を、縦横 2 mm、厚さ 1 mm に切り出して製造しておいた種結晶を、成長方向が c 軸と平行になるように前駆体の上部の中心に接触させる。そして、上部の温度を 995℃ から 1℃/hr の速度で 985℃ まで降温させた。この温度で 100 時間保持した後、915℃ まで 70 時間かけて徐冷し、その後、上下の温度勾配が 0℃/cm になるように前駆体の下部を 20 時間で 915℃ になるように冷却し、その後、室温まで 100 時間かけて徐冷して結晶化を行い、酸化物超電導体の結晶試料を得た。

#### 【0070】

この酸化物超電導体の結晶試料を、上下方向の中心付近で切断して断面を EPM A で観察したところ、Gd<sub>1+p</sub>Ba<sub>2+q</sub>(Cu<sub>1-b</sub>Ag<sub>b</sub>)<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> 相中に 0.1~30 μm 程度の Gd<sub>2+r</sub>Ba<sub>1+s</sub>(Cu<sub>1-d</sub>Ag<sub>d</sub>)O<sub>5-y</sub> 相が微細に分散していた。ここで、p、q、r、s、y はそれぞれ -0.2~0.2 の値であり、x は -0.2~0.6 の値であった。また、b、d は 0.0~0.05 の値であり、平均的には 0.008 程度であった。さらに、結晶試料全体にわたって 0.1~100 μm 程度の Ag が微細に分散していた。また、表面から 1 mm 以内の部分には粒径 5~200 μm 程度の空孔が分散していた。また、結晶試料全体が種結晶を反映してディスク状材料の厚さ方向が c 軸と平行であるように均一に配向し、隣接する結晶間の方位のずれが 3° 以下であり、実質的に単結晶状の結晶試料が得ら

れた。この結晶試料の表面から 1 mm 以内の部分を取り出して密度を測定したところ、 $7.0 \text{ g/cm}^3$  (理論密度  $7.68 \text{ g/cm}^3$  の 91.1 %) であった。

#### 【0071】

得られた結晶試料の表面から 1 mm 以内の部分より、長さ方向が結晶の ab 面と平行になるように幅 5 mm 厚さ 3 mm 長さ 105 mm の柱状の酸化物超電導体を切り出した。また、この試料から別途  $3 \text{ mm} \times 3 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$  (但し、3 mm 方向のどちらかが結晶の c 軸方向) の柱状試料を取り出し、アニール処理後の熱伝導率の温度依存性を測定したところ、銀が 15 wt % 含有されているにもかかわらず、温度 77 K から 10 K までの積分平均値で約  $141 \text{ mW/cmK}$  と低い値であった。

#### 【0072】

以降、

- 2) 柱状の酸化物超電導体への銀コート設置
- 3) 銀コート酸化物超電導体のアニール処理
- 4) 金属電極および偏流抑制部材の作製
- 5) 酸化物超電導体の金属電極への設置
- 6) 接合用金属の脱気処理
- 7) 被覆部材の設置
- 8) 電流リードの特性評価

を実施例 1 と同様に行い、以下の結果を得た。

まず、当該電流リード試料の両端にある、金属電極と酸化物超電導体との接合部分の接触抵抗値を算定したところ、一方が  $0.2 \mu\Omega$ 、他方が  $0.21 \mu\Omega$  と非常に低い値であることが判明した。

#### 【0073】

さらに当該電流リード試料を 4.2 K まで冷却して、同様に金属電極と酸化物超電導体との間の接触抵抗値を算定したところ、両側の接触抵抗値とも  $0.03 \mu\Omega$  と非常に低い値であることが判明した。

また、この電流リード試料の低温側を 4.2 K、高温側を 77 K に冷却した際の、低温側への伝熱による熱侵入量は  $0.33 \text{ W}$  であった。

一方、当該電流リード試料の 77 K、0.5 T 磁場中における臨界電流値を 2000 A まで通電して測定したところ、抵抗の発生が無く、2000 A 以上であることが判明した。そこで、超電導体試料の断面を 3 mm×5 mm から  $\phi$  1.9 mm に幅 0.7 mm 程度研削加工し、有効断面積を減らして再度通電試験を行ったところ、臨界電流値は 530 A であった。この結果を当該電流リード試料における 3 mm×5 mm に換算し直すと、0.5 T の磁場中で、約 2800 A に相当する値である。

#### 【0074】

以上のことから、当該電流リード試料において、金属電極の一方を高温側（77 K）、他方を低温側（4.2 K）として 0.5 T の磁場中で 1000 A を通電した場合、低温側での熱発生量は、トータルで 0.36 W と非常に低い値であることが判明した。

最後に、当該電流リード試料の両側の接合部分を切断し、接合部分に設置された接合用金属中の空孔の体積が、接合部分の容積の何%を占めているかを各々測定した。その結果、両方とも接合部分の容積の約 0.1% を占めていることが判明した。

#### 【0075】

##### （実施例 3）

##### 1) 柱状の酸化物超電導体の製造

Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、BaCO<sub>3</sub>、CuO の各原料粉末を、重量比で Sm : Ba : Cu = 1 : 2 : 3 になるように秤量して混合し、920℃で 30 時間焼成してからポットミルを用いて平均粒径 3  $\mu$ m に粉砕し、再び 930℃で 30 時間焼成してからライカイ機およびポットミルにて平均粒径 10  $\mu$ m に粉砕して、第 1 の仮焼粉である Sm<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> の粉末を作製した。

次に、前記各原料粉末を Sm : Ba : Cu = 2 : 1 : 1 になるように秤量して混合し、890℃で 20 時間焼成してからポットミルを用いて平均粒径 0.7  $\mu$ m に粉砕し、第 2 の仮焼粉である Sm<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> の粉末を作製した。

#### 【0076】

第 1、第 2 の仮焼粉を Sm<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> : Sm<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> = 1 : 0.4 と

なるように秤量し、さらに Pt 粉末（平均粒径  $0.01\ \mu\text{m}$ ）および Ag<sub>2</sub>O 粉末（平均粒径  $13.8\ \mu\text{m}$ ）を加えて混合し合成粉 A とした。そして同様に第 1、第 2 の仮焼粉を 1 : 0.3 となるように秤量し、Pt 粉末および Ag<sub>2</sub>O 粉末を加えて混合し合成粉 B とした。ただし、合成粉 A、B とも、Pt 含有量は 0.42 wt %、Ag 含有量は 10 wt % とした。

#### 【0077】

この 2 種類の合成粉 A、B を、各々縦 22 mm、横 120 mm、厚さ 26 mm の板状に金型を用いてプレス成形し、合成粉 A を用いた前駆体 A、および合成粉 B を用いた前駆体 B を作製した。そして、この前駆体 A、B を炉体内に設置して、以下の工程を行った。

まず、室温から 70 時間で 1100℃ まで昇温させ、この温度で 20 分間保持し、前駆体を半熔融状態にした後、前駆体の上部が低温側になるように前駆体の上下に 5℃/cm の温度勾配を加え、上部の温度が 995℃ になるまで 0.4℃/min で降温させた。

#### 【0078】

ここで、予め熔融法で作製しておいた、Ag を含まず Pt を 0.5 wt % 含む Nd<sub>1.8</sub>Ba<sub>2.4</sub>Cu<sub>3.4</sub>O<sub>x</sub> 組成の種結晶を、縦横 2 mm、厚さ 1 mm に切り出して製造しておいた種結晶を、成長方向が c 軸と平行になるように前駆体の上部の中心に接触させる。そして、上部の温度を 995℃ から 1℃/hr の速度で 985℃ まで降温させた。この温度で 100 時間保持した後、915℃ まで 70 時間かけて徐冷し、その後、上下の温度勾配が 0℃/cm になるように前駆体の下部を 20 時間で 915℃ になるように冷却し、その後、室温まで 100 時間かけて徐冷して結晶化を行い、前駆体 A より酸化物超電導体の結晶試料 A、前駆体 B より酸化物超電導体の結晶試料 B を得た。

#### 【0079】

この酸化物超電導体の結晶試料 A、B を、上下方向の中心付近で切断して断面を EPMA で観察したところ、いずれも  $\text{Sm}_{1+p}\text{Ba}_{2+q}(\text{Cu}_{1-b}\text{Ag}_b)\text{O}_{7-x}$  相中に  $0.1\sim 30\ \mu\text{m}$  程度の  $\text{Sm}_{2+r}\text{Ba}_{1+s}(\text{Cu}_{1-d}\text{Ag}_d)\text{O}_{5-y}$  相が微細に分散していた。ここで、p、q、r、s、y はそれぞれ 0.2～0.2 の値で

あり、 $x$  は  $-0.2 \sim 0.6$  の値であった。また、 $b$ 、 $d$  は  $0.0 \sim 0.05$  の値であり、平均的には  $0.008$  程度であった。さらに、結晶試料全体にわたって  $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$  程度の  $\text{Ag}$  が微細に分散していた。また、表面から  $1\text{mm}$  以内の部分には粒径  $5 \sim 200 \mu\text{m}$  程度の空孔が分散していた。また、結晶試料全体が種結晶を反映してディスク状材料の厚さ方向が  $c$  軸と平行であるように均一に配向し、隣接する結晶間の方位のずれが  $3^\circ$  以下であり、実質的に単結晶状の結晶試料 A、B が得られた。この結晶試料 A、B の表面から  $1\text{mm}$  以内の部分を取り出して密度を測定したところ、 $1:0.4$  の組成で作製した結晶 A では  $6.7 \text{ g/cm}^3$  (理論密度  $7.38 \text{ g/cm}^3$  の  $90.8\%$ ) であり  $1:0.3$  の組成で作製した結晶 B では  $6.7 \text{ g/cm}^3$  (理論密度  $7.35 \text{ g/cm}^3$  の  $91.2\%$ ) であった。

#### 【0080】

得られた結晶試料 A、B の表面から  $1\text{mm}$  以内の部分より、長さ方向が結晶の  $ab$  面と平行になるように幅  $3\text{mm}$  厚さ  $3\text{mm}$  長さ  $90\text{mm}$  の柱状の酸化物超電導体 A、B を切り出した。

また、この試料から別途  $3\text{mm} \times 3\text{mm} \times 20\text{mm}$  (但し、 $3\text{mm}$  方向のどちらかが結晶の  $c$  軸方向) の柱状試料を切り出し、アニール処理後の熱伝導率の温度依存性を測定したところ、温度  $77\text{K}$  から  $10\text{K}$  までの積分平均値で A は、約  $62.1 \text{ mW/cmK}$ 、B は、約  $62.9 \text{ mW/cmK}$  であり、銀が  $10\text{wt}\%$  含有されているにもかかわらず低い値であった。

#### 【0081】

以降、

- 2) 柱状の酸化物超電導体 A、B への銀コート設置
- 3) 銀コート酸化物超電導体 A、B のアニール処理
- 4) 金属電極および偏流抑制部材の作製
- 5) 酸化物超電導体 A、B の金属電極への設置
- 6) 接合用金属の脱気処理
- 7) 被覆部材の設置

を実施例 1 と同様に行い、酸化物超電導体 A を用いた電流リード A、酸化物超電

導体Bを用いた電流リードBを得た。

#### 8) 電流リードA、Bの特性評価

得られた電流リードA、Bの電気的特性を実施例1と同様に測定し、以下の結果を得た。

まず、当該電流リードAの両端にある、金属電極と酸化物超電導体との接合部分の接触抵抗値を算定したところ、一方が $0.28\mu\Omega$ 、他方が $0.29\mu\Omega$ と非常に低い値であることが判明し、同様に、当該電流リードBの接合部分では、一方が $0.30\mu\Omega$ 、他方が $0.29\mu\Omega$ と非常に低い値であることが判明した。

#### 【0082】

さらに当該電流リードA、Bを4.2Kまで冷却して、同様に金属電極と酸化物超電導体との間の接触抵抗値を算定したところ、A、B両方の両側の接触抵抗値とも $0.05\mu\Omega$ と非常に低い値であることが判明した。

また、この電流リード試料の低温側を4.2K、高温側を77Kに冷却した際の、低温側への伝熱による熱侵入量はA、B共に約0.15Wであった。

一方、当該電流リード試料の77Kにおける臨界電流値は、0.5Tの磁場中で、Aは1300A、Bは1500Aであった。

以上のことから、当該電流リード試料において、金属電極の一方を高温側（77K）、他方を低温側（4.2K）として0.5Tの磁場中で1000Aを通電した場合、低温側での熱発生量は、トータルで0.2Wと非常に低い値であることが判明した。

最後に、当該電流リードA、Bの両側の接合部分を切断し、接合部分に設置された接合用金属中の空孔の体積が、接合部分の容積の何%を占めているかを各々測定した。その結果、

電流リードAの一方では0.06%、他方では0.07%、電流リードBの一方では0.07%、他方では0.08%を占めていることが判明した。

#### 【0083】

##### （実施例4）

実施例1において、6) 接合用金属の脱気処理の温度を160℃とした以外は、

実施例 1 と同様にして酸化物超電導体電流リード試料を製造した。

実施例 1 と同様に、当該電流リード試料の両側にある、金属電極と酸化物超電導体との接合部分の接触抵抗値を算定したところ、一方が  $0.3 \mu\Omega$ 、他方が  $0.27 \mu\Omega$  と非常に低い値であることが判明した。

さらに当該電流リード試料を  $4.2 \text{ K}$  まで冷却して、同様に金属電極と酸化物超電導体との間の接触抵抗値を算定したところ、両側とも  $0.05 \mu\Omega$  と非常に低い値であることが判明した。

一方、当該電流リード試料の  $77 \text{ K}$ 、 $0.5 \text{ T}$  磁場中における臨界電流値および侵入熱は実施例 1 とほぼ同程度であった。

#### 【0084】

以上のことから、当該電流リード試料において、金属電極の一方を高温側 ( $77 \text{ K}$ )、他方を低温側 ( $4.2 \text{ K}$ ) として  $0.5 \text{ T}$  の磁場中で  $1000 \text{ A}$  を通電した場合、低温側での熱発生量は、トータルで約  $0.38 \text{ W}$  と非常に低い値であることが判明した。

最後に、当該電流リード試料の両側の接合部分を切断し、接合部分に設置された接合用金属中の空孔の体積が、接合部分の容積の何%を占めているかを各々測定した。その結果、一方は、接合部分の容積の 5%、他方は 4% を占めていることが判明した。

#### 【0085】

(比較例 1)

実施例 2 と同様であるが、「6) 接合用金属の脱気処理」の工程を行わずに、超音波ハンダ小手の設定温度を  $160^\circ\text{C}$  および  $180^\circ\text{C}$  に設定し、各々電流リードを製造し、「8) 電流リードの特性評価」を行った。

まず、 $160^\circ\text{C}$  設定で接合した試料について、実施例 1 と同様に、当該電流リード試料の両側にある、金属電極と酸化物超電導体との接合部分の接触抵抗値を算定したところ、一方が  $0.8 \mu\Omega$ 、他方が  $0.9 \mu\Omega$  と、絶対値が大きく、接触抵抗値のバラツキも大きいことが判明した。

$180^\circ\text{C}$  設定で接合した試料では、接合用金属の流れ出しが大きかったが、接触抵抗値を算定したところ、一方が  $1.2 \mu\Omega$ 、他方が  $1.1 \mu\Omega$  と、絶対値が大

きく、接触抵抗値のバラツキも大きいことが判明した。

#### 【0086】

最後に、当該電流リード試料の両側の接合部分を切断し、接合部分に設置された接合用金属中の空孔の体積が、接合部分の容積の何%を占めているかを各々測定した。その結果、160℃設定で接合した試料の、一方は、接合部分の容積の30%、他方は35%を占めていることが判明し、180℃設定で接合した試料は接合部分の一方は、接合部分の容積の50%、他方は45%を占めていることが判明した。

#### 【0087】

以上、説明した実施例1～4および比較例1の、処理条件および評価結果の一覧表を図7に示した。尚、図7において、電流リード試料の両側にある金属電極と酸化物超電導体との接合部分の、一方を「右」、他方を「左」と便宜的に記載した。

#### 【0088】

##### 【発明の効果】

以上、説明したように本発明は、

酸化物超電導体の両側に金属電極が設けられ、且つ前記酸化物超電導体と前記金属電極とが形成する接合部分に接合用金属が設けられ、前記接合用金属によって、前記酸化物超電導体と前記金属電極とが接合されている酸化物超電導電流リードであって、

前記接合部分に設けられた前記接合用金属中の空孔の体積が、前記接合部分の容積の5%以下の酸化物超電導電流リードであるが、当該酸化物超電導電流リードは、酸化物超電導体と金属電極との間に十分な電流の流路が確保される結果、用いられる酸化物超電導体が、全体に亘って実質的に同じ断面積であっても、所定の条件下において、低い接触抵抗値と、低温側への低い熱侵入とを実現した。

##### 【図面の簡単な説明】

##### 【図1】

本発明に係る電流リードの金属電極への酸化物超電導体の設置例を示す斜視図である。



**【図 2】**

図 1 に示す金属電極へ封止部材を設けた場合の斜視図である。

**【図 3】**

本発明に係る酸化物超電導電流リードの特性測定の概念図である。

**【図 4】**

酸化物超電導体と金属電極との接合体を金型中へ納めた際の斜視図である。

**【図 5】**

従来の技術に係る、酸化物超電導体と金属電極との接合部分の横断面図である。

**【図 6】**

前駆的な発明に係る酸化物超電導電流リードの斜視図である。

**【図 7】**

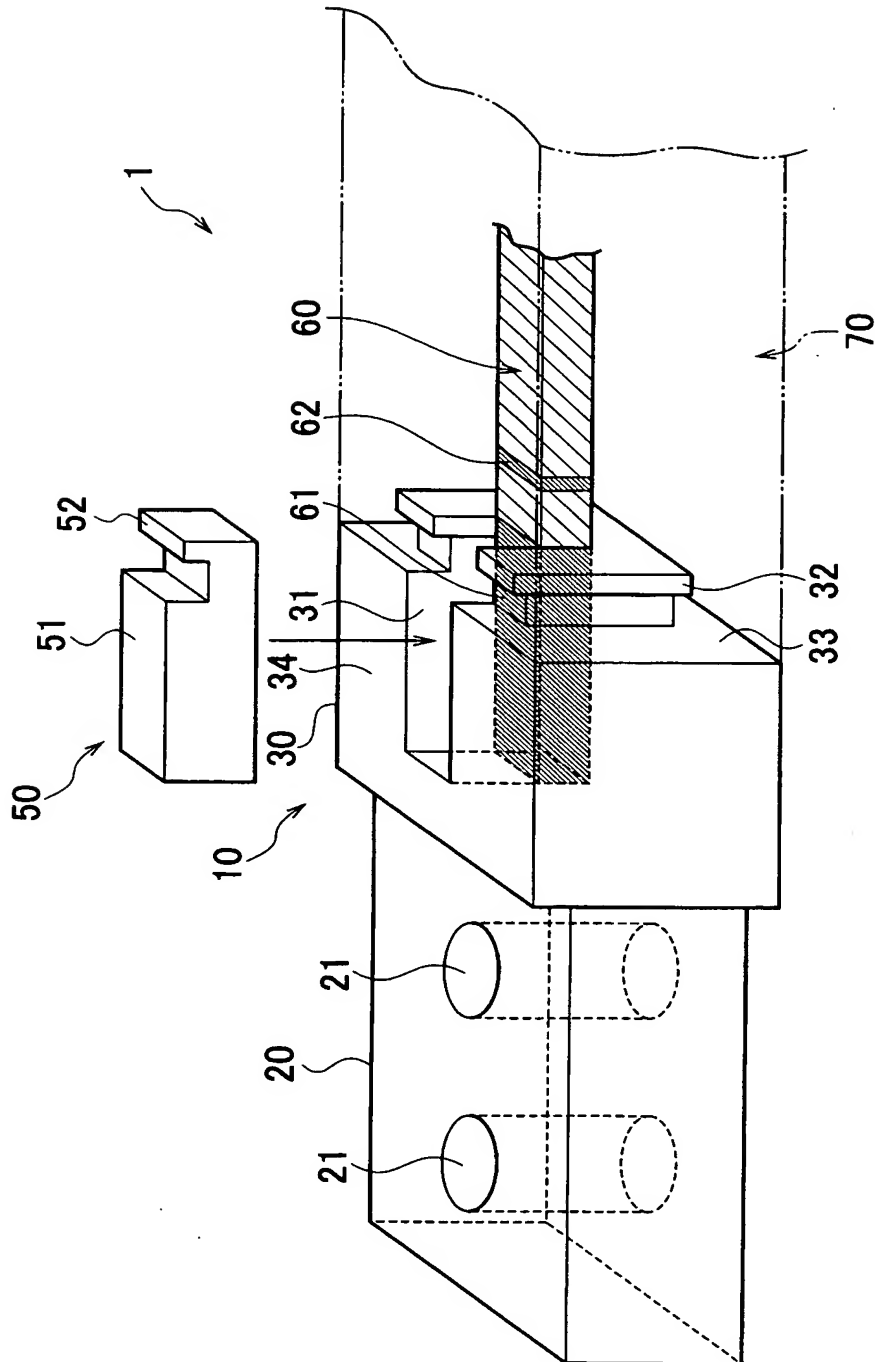
実施例 1 ～ 4 および比較例の、処理条件および評価結果の一覧表である。

**【符号の説明】**

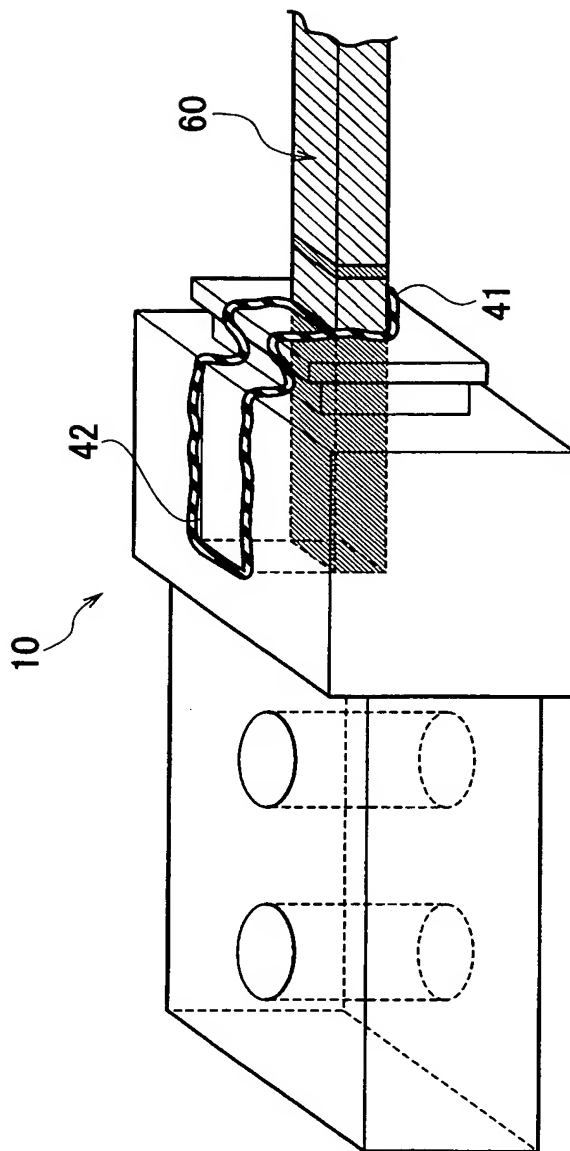
1. (酸化物超電導体) 電流リード
10. 金属電極
31. (酸化物超電導体) 設置溝
41. (酸化物超電導体設置溝の外縁) 封止部材
42. 脱気部
50. 偏流抑制部材
60. 酸化物超電導体
61. 銀コート
70. 被覆部材

【書類名】 図面

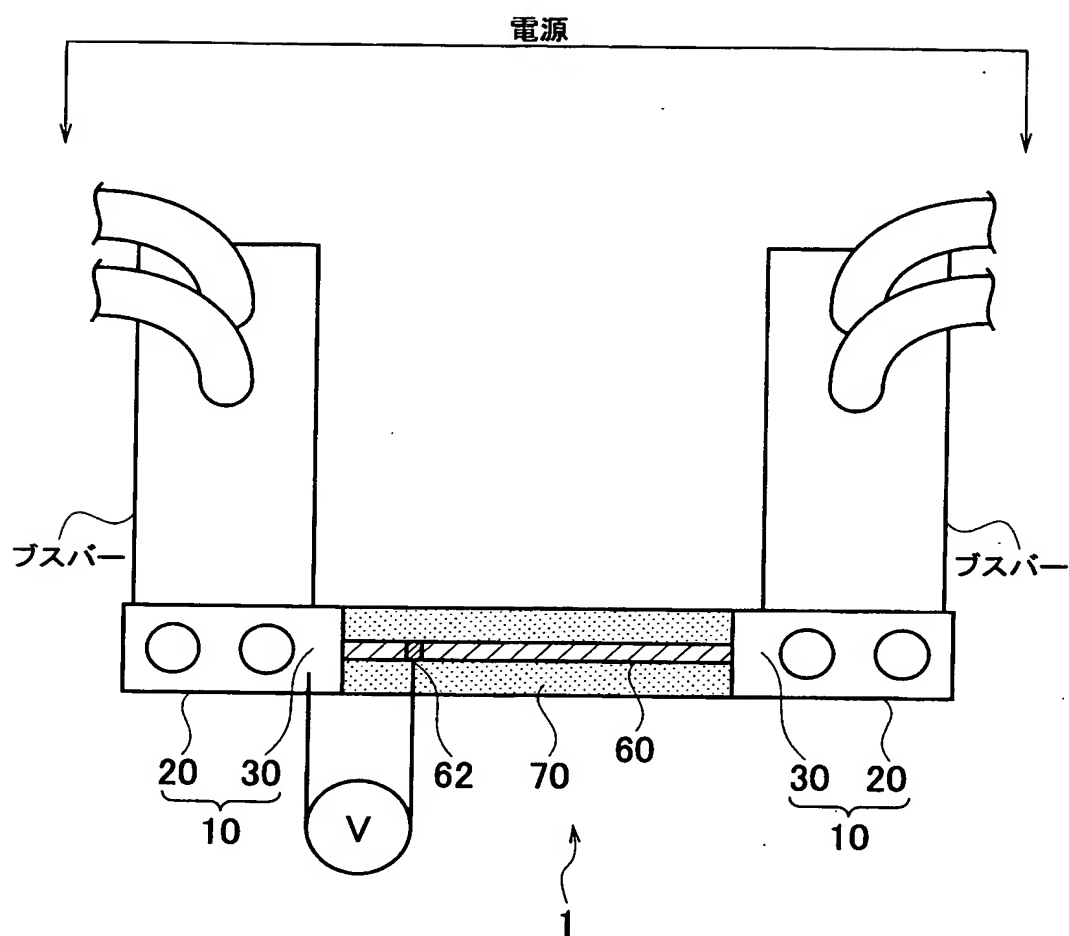
【図 1】



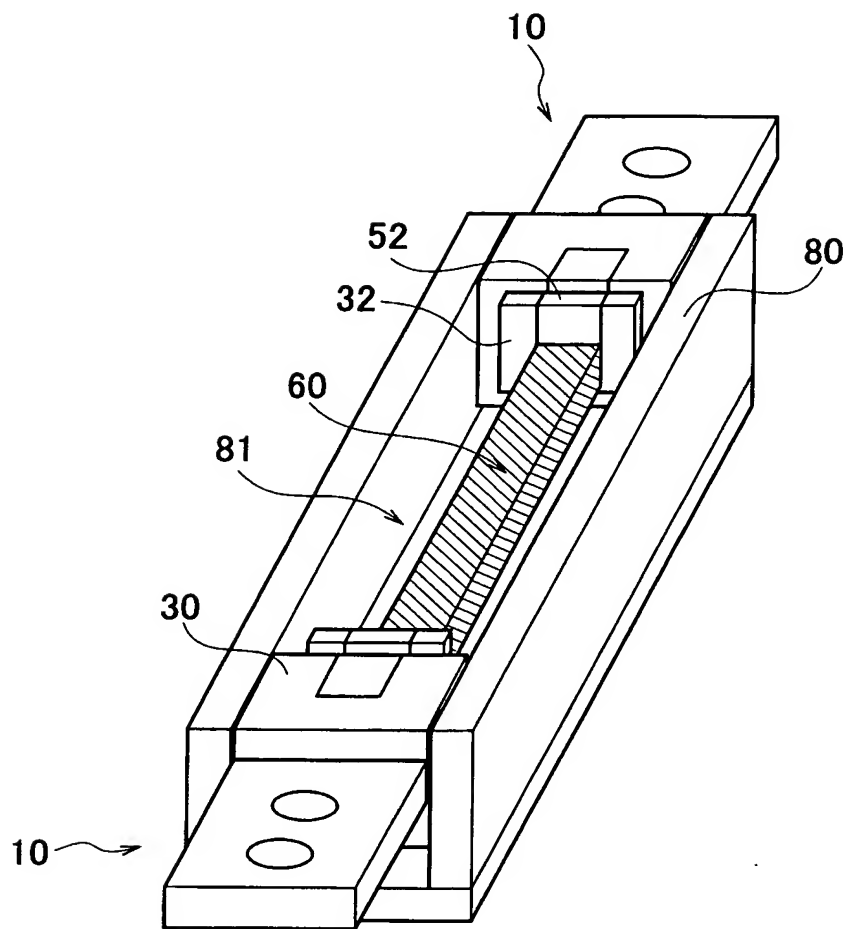
【図 2】



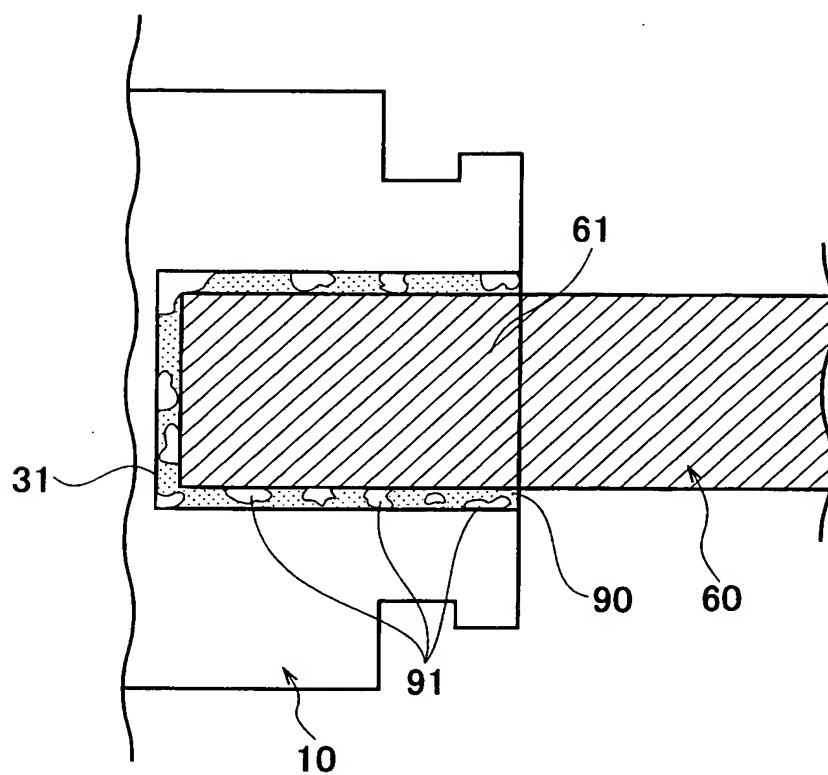
【図 3】



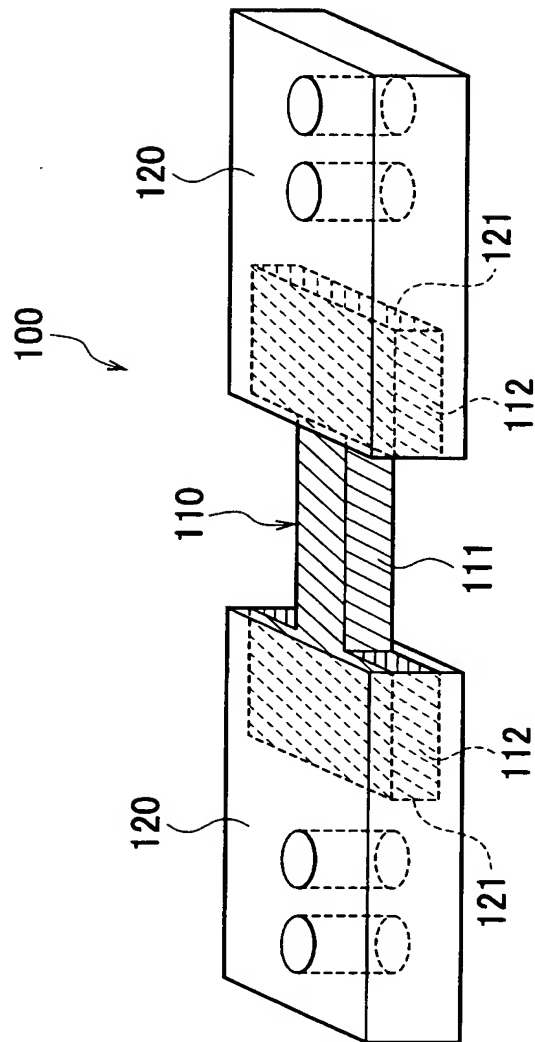
【図 4】



【図 5】



【図 6】



【図 7】

		処理条件	処理温度	空孔体積率	77K接触抵抗値
実施例1	右	真空脱気＋超音波ハンダ小手処理	180°C	0.07%	0.19 $\mu\Omega$
実施例1	左	真空脱気＋超音波ハンダ小手処理	180°C	0.08%	0.19 $\mu\Omega$
実施例2	右	真空脱気＋超音波ハンダ小手処理	180°C	0.10%	0.20 $\mu\Omega$
実施例2	左	真空脱気＋超音波ハンダ小手処理	180°C	0.10%	0.21 $\mu\Omega$
実施例3A	右	真空脱気＋超音波ハンダ小手処理	180°C	0.06%	0.28 $\mu\Omega$
実施例3A	左	真空脱気＋超音波ハンダ小手処理	180°C	0.07%	0.29 $\mu\Omega$
実施例3B	右	真空脱気＋超音波ハンダ小手処理	180°C	0.07%	0.30 $\mu\Omega$
実施例3B	左	真空脱気＋超音波ハンダ小手処理	180°C	0.08%	0.29 $\mu\Omega$
実施例4	右	真空脱気＋超音波ハンダ小手処理	160°C	5%	0.30 $\mu\Omega$
実施例4	左	真空脱気＋超音波ハンダ小手処理	160°C	4%	0.27 $\mu\Omega$
比較例1	右	超音波ハンダ小手処理のみ	160°C	30%	0.8 $\mu\Omega$
比較例1	左	超音波ハンダ小手処理のみ	160°C	35%	0.9 $\mu\Omega$
比較例1	右	超音波ハンダ小手処理のみ	180°C	50%	1.2 $\mu\Omega$
比較例1	左	超音波ハンダ小手処理のみ	180°C	45%	1.1 $\mu\Omega$



**【書類名】 要約書****【要約】****【課題】**

液体窒素冷却で外部磁場 0. 5 T の下においても、1 0 0 0 A 以上の電流を流すことができ、そのときの接触抵抗値が 0. 5  $\mu\Omega$  以下である酸化物超電導電流リードとその製造方法を提供する。

**【解決手段】**

酸化物超電導体 6 0 を設置する設置溝 3 1 を有する金属電極 1 0、および前記設置溝 3 1 に見合うサイズの偏流抑制部材 5 0 を作製して接合用金属を熔融塗布しておき、この設置溝 3 1 へ、銀コートされ接合用金属を熔融塗布された酸化物超電導体の端部を設置し、接合用金属の流出防止処理を行った後、加熱して接合用金属を熔融させ、さらに真空脱気を行って発泡させ、この泡を偏流抑制部材 5 0 を介して機械的衝撃を加えて破裂させ、金属電極 1 0、酸化物超電導体 6 0、および偏流抑制部材 5 0 とを空孔を含まない接合用金属で接合し、さらに被覆部材 7 0 で酸化物超電導体 6 0 を被覆して電流リード 1 を製造した。

**【選択図】 図 1**

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 0 7 0 5 0 7
受付番号	5 0 3 0 0 4 2 4 7 7 2
書類名	特許願
担当官	土井 恵子 4 2 6 4
作成日	平成 1 5 年 4 月 1 6 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成15年 3月14日

次頁無

特願 2 0 0 3 - 0 7 0 5 0 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 2 2 4 7 9 8 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区丸の内 1 丁目 8 番 2 号

氏 名

同和鉱業株式会社

特願 2 0 0 3 - 0 7 0 5 0 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 2 1 3 2 9 7 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 6 日

[変更理由]

新規登録

住 所

愛知県名古屋市東区東新町 1 番地

氏 名

中部電力株式会社